



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 197 20 292 C 1

⑳ Aktenzeichen: 197 20 292.6-43
㉔ Anmeldetag: 15. 5. 97
㉕ Offenlegungstag: -
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 6. 98

㉗ Int. Cl.⁶:
C 09 D 201/02
C 09 D 163/10
C 09 D 167/07
C 09 D 171/00
C 09 D 175/16
C 09 D 4/00
C 10 M 111/04
B 05 D 7/16
C 03 C 17/30
B 65 D 23/08
B 65 D 25/34

DE 197 20 292 C 1

// C09D 7/12(C10M 111/04,107:50,105:02, 107:38)G01N 3/08

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉚ Patentinhaber:
PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., US

㉛ Vertreter:
Patentanwälte Sternagel & Fleischer, 51429
Bergisch Gladbach

㉜ Erfinder:
Kranig, Wolfgang, Dr., 48308 Senden, DE;
Meisenburg, Uwe, Dr., 47259 Duisburg, DE;
Zurstraßen, Anneliese, 48165 Münster, DE; Wulfen,
Norbert von, 48153 Münster, DE

㉝ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 1 95 27 667 A
DE 41 30 682 A

㉞ Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel und seine Verwendung zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere zur Beschichtung von Verpackungsbehältern

㉞ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein strahlenhärtbares Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein strahlenhärtbares Bindemittel mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen, dadurch gekennzeichnet, daß es
(a) als Bindemittel (a) eine Mischung aus
(a1) mindestens einem Bindemittel (a1) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen und mit einer Bruchdehnung von mindestens 20%, bevorzugt von mindestens 40%, und
(a2) mindestens einem weiteren, von (a1) verschiedenen Bindemittel (a2) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen,
(b1) mindestens ein silikonhaltiges Gleitmittel (b1) und
(b2) mindestens ein halogenhaltiges Polyolefinwachs (b2) enthält.
Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung dieses Beschichtungsmittels zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere als Klarlack oder als Decklack, sowie ihre Verwendung zur Beschichtung von Glas- und Metallsubstraten, insbesondere zur Beschichtung von Verpackungsbehältern.

DE 197 20 292 C 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein strahlenhärbares Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein strahlenhärbares Bindemittel mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen.

5 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung dieses Beschichtungsmittels zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere als Klarlack oder als Decklack, sowie die Verwendung zur Beschichtung von Glas- und Metallsubstraten, insbesondere zur Beschichtung von Verpackungsbehältern.

Als Verpackungsbehälter (im folgenden auch Container genannt) kommen insbesondere Glasflaschen und Glasbehälter sowie Metallcontainer, wie z. B. zwei- und dreiteilige Getränkedosen und Konservendosen, zum Einsatz. Derartige
10 Verpackungsbehälter werden außen mit einer dekorativen Beschichtung versehen. Diese Beschichtung hat einerseits die Aufgabe, die Verpackungsbehälter gegen die mechanischen Beanspruchungen zu schützen, denen die Verpackungsbehälter sowohl bei ihrer Herstellung als auch während des Abfüllprozesses der Füllgüter als auch während des Transports und des Vertriebs der gefüllten Verpackungsbehälter ausgesetzt sind. So reiben die Verpackungsbehälter beispielsweise auf den Transportbändern aneinander und kommen mit den Führungsschienen beim Transport in Berührung. Die zur Außenbeschichtung von sowohl aus Glas als auch aus Metall bestehenden Verpackungsbehältern eingesetzten Beschichtungsmittel müssen daher eine möglichst hohe Kratzfestigkeit aufweisen, um so die Verpackungsbehälter vor diesen starken mechanischen Beanspruchungen, z. B. auf den Transportbändern, wirksam zu schützen.

Auf der anderen Seite ist auch ein hohes Gleitvermögen der beschichteten Verpackungsbehälter notwendig, um einen reibungslosen Ablauf in den mit hoher Geschwindigkeit laufenden Abfülleinrichtungen zu gewährleisten.

20 Im Labor wird dieses geforderte Gleitvermögen der Beschichtungen beispielsweise durch Messung der sogenannten Mobilität der Beschichtungen simuliert. Die Messung der Mobilität erfolgt dabei durch Messung des Gleitwiderstandes über ein Kugellager. Gemessen werden dabei relative Werte von 0 bis 0,25. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist das Gleitvermögen. Erwünscht sind Mobilitäten von weniger als 0,09.

Die Messung der Kratzbeständigkeit wird im Labor beispielsweise mit einem sogenannten Dur-O-Tester durchgeführt. Dabei wird ein Metallstift über eine Feder mit einer bestimmten Kraft auf die Beschichtung gedrückt und dann über die beschichtete Fläche geführt. Gemessen wird die Federkraft, die benötigt wird, um eine Beschädigung der Lackoberfläche zu erzielen. Je höher diese Meßwerte sind, um so besser ist die Kratzbeständigkeit. Erwünscht sind Werte von mindestens 7 N.

Im Falle der aus Metall hergestellten Verpackungsbehälter müssen die aufgetragenen Beschichtungen gleichzeitig zu der hohen Kratzbeständigkeit noch eine hohe Flexibilität aufweisen. Metallverpackungsbehälter werden nämlich üblicherweise dadurch hergestellt, daß zunächst Metallbleche oder -bänder mit der gewünschten Beschichtung versehen werden und die bereits beschichteten Bänder bzw. Bleche zu den entsprechenden Behältern verarbeitet werden. Bei diesen Verformungsschritten dürfen aber keine Beschädigungen der Beschichtung auftreten, da sonst die obengenannte Schutzfunktion der Beschichtungen nicht mehr gegeben ist.

35 Auf modernen Beschichtungsanlagen für Metallcontainer werden heutzutage sehr hohe Durchgangsgeschwindigkeiten erzielt. Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min bedingen hochreaktive Lacke, die z. B. in UV-Anwendungen mit einer Dosis von 200 mJ/cm² bis 280 mJ/cm² aushärtbar sein müssen.

Neben der Schutzfunktion haben die Beschichtungsmittel aber auch eine zunehmend wichtigere dekorative Funktion zu erfüllen. So werden viele vorher weiß beschichtete Container mit Druckfarbe bedruckt und anschließend mit Klarlacken überlackiert. Dabei sollen die verwendeten Klarlacke nicht nur die geforderten Chemikalienbeständigkeiten, z. B. bei der Sterilisation der befüllten Verpackungsbehälter, erfüllen, sondern auch durch gut verlaufende Oberflächen bei exakt eingestelltem Glanz ausgezeichnete Brillanz vermitteln. Eigenfärbung oder Vergilbung der Klarlacke sind dabei auszuschließen.

Es wurde beschrieben, Glasflaschen ebenso wie Metall-Verpackungsbehälter mit Kunststoffbeschichtungen zu versehen, wobei auch das Bedürfnis beschrieben wurde, derartige Kunststoffbeschichtungen on-line unmittelbar nach der Herstellung der Glasflaschen aufzubringen. In den internationalen Patentanmeldungen WO 90/05 031 und WO 90/05 088 wird die Herstellung von transparenten Beschichtungen auf Glasbehältern beschrieben, die einen hohen Glanz und Abriebfestigkeit ergeben sollen. Vor dem Aufbringen der transparenten Überzüge können auf den Glasbehältern ebenso wie bei Metallverpackungsbehältern Beschriftungen und Etiketten angebracht werden, die durch die Überzüge geschützt werden. Als Überzugsmittel werden lösemittelhaltige, durch Ultraviolettstrahlung härtbare Lacke auf Acrylbasis verwendet. Diese Lacke werden aufgesprüht, worauf das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende Überzug durch Ultraviolettlicht gehärtet wird.

Aus der DE-A-41 30 682 ist die Beschichtung von Glaskörpern mit strahlenhärbaren Lacken bekannt. Ebenso ist die haftungsverbessernde Wirkung von Silanen erwähnt. Bei dem Applikationsverfahren werden Formulierungen eingesetzt, bei denen die für das Aufspritzen notwendige niedrige Viskosität über Acrylsäurederivate und niedermolekulare Verbindungen mit Hexandioldiacrylat bzw. TMP-Triacrylat eingestellt wird. Diese Stoffe sind toxikologisch bedenklich und daher unerwünscht.

Aus der DE-A-195 27 667.1 sind schließlich Schichtstoffe zur Herstellung beschichteter Glasprodukte bekannt, bei denen auf die Glasoberfläche zunächst eine Haftvermittlerschicht aus Silan und wenigstens eine Schicht aus einem strahlenhärbaren Beschichtungsmittel aufgebracht und anschließend beide Schichten gemeinsam ausgehärtet werden. Strahlenhärbbare Beschichtungsmittel mit einer für die Beschichtung von Metallbehältern erforderlichen hohen Flexibilität werden in dieser Anmeldung jedoch nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die sowohl für die Beschichtung von Glas- als auch Metalluntergründen geeignet sind und die die an derartige Beschichtungsmittel üblicherweise gestellten Anforderungen erfüllen. Insbesondere sollten diese Beschichtungsmittel zu Beschichtungen führen, die eine hohe Kratzfestigkeit und ein gutes Gleitvermögen bei gleichzeitig hoher Flexibilität, die nachträgliche Verformungen der beschichteten Substrate ermöglicht, aufweisen. Darüber hinaus sollten die Beschichtungsmittel eine möglichst hohe Reaktivität besitzen, um sie aus Lackierstraßen mit hoher Prozeßgeschwindigkeit anwenden zu können.

nen.

Bei Verwendung der Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Verpackungsbehältern sollten die Beschichtungsmittel auch die in diesem Bereich üblicherweise gestellten Anforderungen erfüllen. Ferner sollten die resultierenden Beschichtungen eine gute Chemikalienbeständigkeit, insbesondere eine gute Sterilisations- und Pasteurisationsbeständigkeit, aufweisen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

- (a) als Bindemittel (a) eine Mischung aus
 - (a1) mindestens einem Bindemittel (a1) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen und mit einer Bruchdehnung von mindestens 20%, bevorzugt von mindestens 40%, und
 - (a2) mindestens einem weiteren, von (a1) verschiedenen Bindemittel (a2) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen,
- (b1) mindestens ein silikonhaltiges Gleitmittel (b1) und
- (b2) mindestens ein halogenhaltiges Polyolefinwachs (b2)

enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung dieses Beschichtungsmittels zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere als Klarlack oder als Decklack, sowie ihre Verwendung zur Beschichtung von Glas- und Metallsubstraten, insbesondere zur Beschichtung von Verpackungsbehältern.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß die Beschichtungsmittel eine hohe Reaktivität aufweisen und zu Beschichtungen mit einer guten Kratzfestigkeit und Mobilität bei gleichzeitig hoher Flexibilität führen, so daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowohl für die Beschichtung von Glasbehältern als auch für die Beschichtung von Metallblechen bzw. Metalltafeln, die anschließend zu Verpackungsbehältern verarbeitet werden, eingesetzt werden können. Vorteilhaft ist ferner, daß die resultierenden Beschichtungen eine gute Chemikalienbeständigkeit, insbesondere eine gute Sterilisations- und Pasteurisationsbeständigkeit, aufweisen. Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Beschichtungsmittel durch einen hohen nichtflüchtigen Anteil, vorzugsweise einen nichtflüchtigen Anteil von mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, aus.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmittel mindestens ein Bindemittel (Komponente (a1)) mit mindestens 2 Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen und mit einer Bruchdehnung von mindestens 20%, bevorzugt von mindestens 40%, enthalten.

Die Bruchdehnung ist dabei definiert als die Dehnung (Elongation) eines Probenkörpers (hier freier Film) bis zum Auftreten von Rissen. Die Dehnung wird dabei beispielsweise mit Hilfe des Prüfgeräts Zwick OPM 1425 der Firma Zwick GmbH & Co., Ulm, gemessen. Die Messung ist angelehnt an die DIN 53 457 und die DIN 53 455.

Die Herstellung der zur Messung der Bruchdehnung verwendeten freien Filme erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise, indem zunächst beispielsweise eine Glasplatte (Größe 10 cm × 15 cm) oder ein anderes Substrat, auf dem das Beschichtungsmittel nicht haftet, wie z. B. Polypropylen oder Teflon, am linken und rechten Rand mit Tesafilmstreifen (Typ 4104) abgeklebt wird und das zu prüfende Bindemittel in Form einer Lösung mit einer Naßfilmstärke von ca. 40 µm aufgetragen wird. Dann wird der Film mittels UV-Strahlung mittels einer Hg-Dampflampe (eingestrahle Energie i. a. 400–800 mJ/cm²) gehärtet und 1 Tag bei 23°C gelagert. Danach werden die Tesafilmstreifen abgezogen und z. B. mit einer Cuttermesserklänge 4 Streifen (1,5 cm breit und 13–14 cm lang) ausgeschnitten. Anschließend wird die Schichtdicke der ausgehärteten Streifen mit Hilfe eines Feintasters gemessen. Die Messung der Bruchdehnung (Dehnung in % des Probenkörpers bis zum Auftreten von Rissen, bezogen auf die Ursprungslänge) erfolgt z. B. mit dem Prüfgerät Zwick OPM 1425 der Firma Zwick GmbH & Co., Ulm bei einer Zuggeschwindigkeit von 12,5 mm/min und einer Vorkraft von 0,05 N. Angegeben wird jeweils der Mittelwert von mindestens 6 Messungen.

Als Komponente (a1) kommen beispielsweise Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Urethanacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Die geforderte hohe Bruchdehnung von mindestens 20%, bevorzugt mindestens 40%, wird bei diesen Bindemitteln in dem Fachmann bekannter Weise durch entsprechende Auswahl der Aufbaukomponenten des Bindemittels erreicht.

Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann bekannt und durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch Acylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- und/oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-A-33 16 593 und die DE-A-38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die DE-B-20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden. Die hydroxylgruppenhaltigen Polyether können durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2. Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des

Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerket-
 5 ti- gen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie bei-
 spielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibili-
 sierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpo-
 ly- mere durchgeführt werden.

Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu wer-
 10 den. Sie werden üblicherweise hergestellt durch durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an
 Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-
 funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerket- ti- gen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen
 15 Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder
 Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl-
 bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt. Sie können erhalten werden durch Umsetzung ei-
 nes Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamin-
 ne/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien
 20 Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch unge-
 sättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so
 gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hy-
 25 droxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanat-
 gruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines
 30 Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen
 anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Ket-
 tenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen
 zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das
 35 Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstver-
 ständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Iso-
 cyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der
 Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit ei-
 nem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z. B. EP-A-204 161) und bedürfen
 40 daher keiner genaueren Beschreibung.

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-
 funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerket- ti- gen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere
 aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 4 C-Atomen, wie Butandiol, Hexandiol u.ä. bzw. den entspre-
 chenden Aminen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl-
 45 bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Bindemittel (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte genannt:

- Epoxyacrylat Crodamer UVE 150 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB;
- Urethanacrylat Crodomer UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB;
- Silikonmodifiziertes Polyesteracrylat Crodomer UVS 500 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB;
- 50 Urethanacrylat Actilane 20/20 der Firma Akros Chemicals Ltd., GB;
- Urethanacrylat Actilane 2030 PEA der Firma Akros Chemicals Ltd., GB;
- Polyesteracrylat Genomer D900 der Firma Rahn Chemie;
- Polyesteracrylat Genomer T1200 der Firma Rahn Chemie;
- Polyesteracrylat Genomer T1200 PP der Firma Rahn Chemie;
- 55 Urethanacrylat Ebecryl 210 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 211 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 230 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 265 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 270 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- 60 Poly-Acrylacrylat Ebecryl 754 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat/-methacrylat Ebecryl 1265 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat/-methacrylat Ebecryl 1259 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 4833 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Urethanacrylat Ebecryl 5264 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien.

65 Bevorzugt eingesetzt werden neben den u.g. besonders bevorzugt eingesetzten Harzen zusätzlich Actilane 20/20; Cro-
 damer UVS 500; Genomer D900, T1200 und T1200PP; Ebecryl 265, 270, 754, 5264 und 5284 und besonders bevorzugt
 eingesetzt werden Crodamer UVE 150 und UVU 300; Actilane 2030PEA und Ebecryl 210, 211, 1259 und 4833.

Das Bindemittel (a1) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 2,5 bis 80,

besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Es wird angenommen, daß der Zusatz des Bindemittels (a1) zum einen zur Vermeidung von Abplatzungen bei mechanischer Beanspruchung der Beschichtungen und zum anderen insbesondere bei Verwendung höherer Mengen von bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, zur gewünschten Verformbarkeit der Beschichtungen (Dosenherstellung) beiträgt.

Als weitere Bindemittelkomponente (a2) enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt noch 19,8 bis 97,3 Gew.-%, besonders bevorzugt noch 25 bis 89,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, mindestens eines weiteren, von der Komponente (a1) verschiedenen Bindemittels mit mindestens 2 Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen.

Wenn die Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Substraten eingesetzt werden, bei denen nicht sehr hohe Anforderungen an die Flexibilität der resultierenden Beschichtungen gestellt werden, sondern insbesondere die Abriebbeständigkeit/Kratzfestigkeit der Beschichtungen im Vordergrund steht, wie z. B. bei der Beschichtung von Glasflaschen, so wird das Bindemittel (a1) bevorzugt in möglichst geringen Mengen eingesetzt und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 2,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt. In diesem Fall wird das Bindemittel (a2) besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Wenn die Beschichtungsmittel dagegen für die Beschichtung von Substraten eingesetzt werden, bei denen sehr hohe Anforderungen an die Flexibilität der resultierenden Beschichtungen gestellt werden, wie z. B. bei der Beschichtung von Metallverpackungsbehältern, so wird das Bindemittel (a1) bevorzugt in möglichst hohen Mengen eingesetzt und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels. In diesem Fall wird das Bindemittel (a2) besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt. Selbstverständlich kann aber auch dieses Beschichtungsmittel mit einem hohen Anteil an (a1) für die Beschichtung von in bezug auf die Flexibilität weniger anspruchsvollen Substraten, wie z. B. Glasflaschen, eingesetzt werden.

Als Komponente (a2) können beispielsweise die in der internationalen Patentanmeldung WO93/21240 auf der Seite 5, Zeile 21, bis Seite 10, Zeile 18 beschriebenen aminogruppenhaltigen Bindemittel sowie weitere aminmodifizierte Bindemittel, wie z. B. die aus der EP-A-280 222, die aus der US-A-4,045,416, der US-A-4,547,562 und der US-A-4,675,374 bekannten Bindemittel, eingesetzt werden.

Ferner können auch andere, üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Bindemittel mit (Meth)acrylatgruppen eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Komponente (a2) Polyetheracrylate, Epoxyacrylate, Polyesteracrylate, Urethanacrylate sowie die entsprechenden Methacrylate in Betracht. Diese Bindemittel (a2) weisen dabei eine geringere Bruchdehnung als die als Komponente (a1) eingesetzten Bindemittel auf. Die Bindemittel (a2) weisen daher i. a. eine Bruchdehnung von weniger als 20%, bevorzugt von weniger als 10% und besonders bevorzugt von weniger als 5% auf.

Als Beispiele für geeignete Komponenten (a2) seien folgende Bindemittel genannt: Polyetheracrylate, z. B. Laromer PO83 F, PO84 F, PO85 F und Laromer LR 8863 der BASF AG, Viaktin VTE 5978 der Firma Hoechst, Sartomer 494 der Firma Harcros, Epoxyacrylate, beispielsweise Laromer LR 8765 der BASF AG, UVE 140 der Firma Crocda Resins, oder Polyesteracrylate, beispielsweise Laromer LR 8799 und Laromer LR PE 55 W der BASF AG, Viaktin VTE 5970 der Firma Hoechst und Setacure EPS 2553 der Firma Akzo-Nobel sowie Urethanacrylate, z. B. Viaktin 5960 und Viaktin VTE 1420 der Firma Hoechst, Ebacryl 264 sowie 284 der Firma UCB.

Gegebenenfalls können auch oligomere, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Tripropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat u.ä. eingesetzt werden.

Es wird angenommen, daß der Zusatz des Bindemittels (a2) zu einer Verbesserung der Kratzfestigkeit (Vermeidung von Beschädigungen der Beschichtung bei mechanischer Beanspruchung auf Transportbändern u.ä.) führt, die nur durch Zusatz von Gleitmitteln (Komponenten (b1) und (b2)) in diesem Maße ohne die Erzeugung anderer Nachteile nicht erreichbar wäre.

Ferner ist es erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmittel noch mindestens ein silikonhaltiges Gleitmittel (b1), bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, enthalten.

Als Komponente (b1) sind alle üblicherweise eingesetzten silikonhaltigen Gleitmittel geeignet. Bevorzugt werden aber polyethermodifizierte, silikonhaltige Gleitmittel eingesetzt. Diese silikonhaltigen Gleitmittel sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie sind auch in einer Vielzahl im Handel erhältlich.

Als Beispiele für geeignete Verbindungen seien die im Handel unter den Namen Byk® 301, 306, 307 und 333 der Firma Byk-Chemie GmbH, Wesel, erhältlichen Produkte genannt.

Ferner enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel noch mindestens ein halogenhaltiges Polyolefinwachs (Komponente (b2)) als weiteres, von der Komponente (b1) verschiedenes Gleitmittel, und zwar bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt von (b2) und das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

Insbesondere für Beschichtungsmittel, die im Bereich der Beschichtung von Verpackungsbehältern (Eimballagen) eingesetzt werden, ist der Einsatz der Komponente (b2), beispielsweise bezüglich der Abriebbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen, vorteilhaft. Überraschenderweise steigern solche Wachse auch die Reaktivität der Beschichtungsmittel erheblich.

Als Komponente (b2) können alle üblicherweise eingesetzten halogenhaltigen Polyolefinwachse eingesetzt werden, beispielsweise halogensubstituierte Polyethylen- und/oder Polypropylenwachse, insbesondere Polytetrafluorethylenwachse. Bevorzugt werden fluorsubstituierte Polyolefinwachse, insbesondere Polyfluorwachse, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Wachse sind auch die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte: Polyfluorwachse, wie "Polyfluo 190, 400, 540 und 635 VF" der Firma Micro Powders, INC., New York;

"Cerafluor-Typen", wie Cerafluor 900, 910 und 930, der Firma Byk Chemie.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel noch mindestens ein weiteres, von den Komponenten (b1) und (b2) verschiedenes Gleitmittel (Komponente (b3)). Bevorzugt werden als Komponente (b3) halogenfreie Wachse, beispielsweise Polyethylen- und/oder Polypropylenwachse, Wachse auf Esterbasis u.ä., eingesetzt. Es können aber auch andere organische Gleitmittel als Komponente (b3) eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete Polyolefinwachse (b3) sind auch die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte:

"Ceramit-Typen", wie z. B. Ceramat 250 der Firma Byk Chemie;

"Cerafac-Typen", wie z. B. Cerafac 59 der Firma Byk.

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln eine Mischung aus einem Polyfluorwachs (Handelsprodukt Polyfluor 540 der Firma Micro Powders) und einem Polyolefinwachs (Handelsprodukt Cerafac 59 der Firma Byk) eingesetzt.

Die Komponente (b3) wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt von (b3) und das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Die Bindemittelmischung enthält außerdem gegebenenfalls noch bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, mindestens eines Silans (Komponente (c)).

Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein niedermolekulares Silan eingesetzt. Insbesondere kommen Silane mit ethylenisch ungesättigten Gruppen oder Kondensationsprodukte hiervon in Betracht.

Beispiele für derartige Verbindungen sind $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ggf. als Komponente (d) in Anteilen von 0 bis 6 Gew.-%, bevorzugt in mittels UV Strahlen gehärteten Zubereitungen, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy und Genocure® MBF der Firma Rahn eingesetzt werden.

Bei der Auswahl entsprechender Photoinitiatoren ist den unterschiedlichen Aushärtemechanismen Rechnung zu tragen. So benötigen Photoinitiatoren auf Basis Benzophenon und auf Basis von Benzophenon-Derivaten in der Regel Amine als Synergisten, während andererseits gerade diese Amine andere Photoinitiatoren, wie z. B. den in Handel unter den Namen Genocure MBF erhältlichen Photoinitiator, inhibieren.

Die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln gegebenenfalls in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, anwesenden Füllstoffe und/oder Pigmente (e), können anorganische und/oder organische Materialien sein.

Beispielhaft für anorganische Füllstoffe und/oder Pigmente seien genannt: Titandioxide, Sulfate, wie beispielsweise Bariumsulfate (Schwerspat) oder Kaliumsulfate (Leichtspat) oder Silikate, wie beispielsweise Kaoline, Glimmer oder Quarzmehl. Bei den anorganischen Füllstoffen und/oder Pigmenten (e) ist zu berücksichtigen, daß die begriffliche Unterscheidung zwischen "Füllstoff" und "Pigment" oftmals nur schwer möglich ist, da Stoffe, wie beispielsweise Bariumsulfat oder Titandioxid, gleichzeitig als Füllstoff und Pigment wirken.

Als organische Füllstoffe und/oder Pigmente seien beispielhaft und stellvertretend für viele genannt: Ruße, Azofarbstoff-Pigmente oder Phthalocyaninfarbstoff-Pigmente.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive (f), beispielsweise Entschäumer, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel und filmbildende Hilfsmittel, z. B. Cellulose-Derivate. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, monomerenfreie oder monomerenarme Beschichtungsmittel einzusetzen. Die Beschichtungsmittel (nichtwäbrig) enthalten daher vorzugsweise einen nicht flüchtigen Anteil von mehr als 90 Gew.-% (Monomeranteil bevorzugt < 10%).

Je nach Viskosität der erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel können die Beschichtungsmittel ggf. noch kleinere Mengen, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, organische Lösemittel (Komponente (g)), enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel je nach Viskosität der erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel noch Wasser enthalten.

In der nicht veröffentlichten DE-A-195 45 125.2 ist dabei ein Verfahren beschrieben, mit dem strahlenhärtbare Beschichtungsmittel in die wäßrige Phase überführt werden können. Dieses Verfahren kann auch für die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Das Verfahren umfaßt folgende aufeinanderfolgende Stufen:

1. Versetzen eines vorformulierten wasserunverträglichen Praelacks A) mit 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Praelack A), eines Di- und/oder Polyamins B) mit mindestens einer primären und mindestens einer tertiären Aminogruppe,
2. Neutralisation der Aminogruppen der Komponente B) mit einer Säure, sowie
3. Überführung des in den Stufen 1 und 2 hergestellten wasserlöslichen Lacks in die wäßrige Phase und Einstellen der gewünschten Applikationsviskosität durch Zugabe von Wasser.

In einer weiteren Ausführungsform wird in der 1. Stufe dieses Verfahrens der wasserunverträgliche Praelack A) formuliert bei gleichzeitiger Zugabe von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Praelack A), der Komponente B).

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Neutralisation der Aminogruppen (Stufe 2) und das Einstellen der gewünschten Applikationsviskosität (Stufe 3) in einer Stufe unter Verwendung einer verdünnten wäßrigen

Säure.

Bevorzugt sind als Di- und/oder Polyamine B) Diamine mit einer primären und tertiären Aminogruppe.

In Stufe 1 des Verfahrens zur Herstellung der wäßrigen Beschichtungsmittel wird die Zugabe der Komponente B) zum vorformulierten wasserunverträglichen Beschichtungsmittel A) in flüssiger Phase unter Rühren vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Temperatur kann dabei auf etwa 40 Grad C ansteigen. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Einarbeitung der Komponente B) beschleunigt werden. Wegen der Reproduzierbarkeit sollte die Einarbeitung möglichst vollständig ablaufen, was bei Temperaturen über 40 Grad C innerhalb weniger Stunden erreicht wird. Die Viskosität der erhaltenen Mischung aus A) und B) ist dann zeitlich konstant.

Die Umsetzung wird im allgemeinen ohne Lösemittel durchgeführt, aber es können auch Lösemittel angewandt werden, insbesondere um feste Di- und/oder Polyamine B) als Lösung zuzudosieren. Das Lösemittel kann dann nach erfolgter Michael-Addition entfernt werden.

In der 2. Stufe des Verfahrens wird das in der 1. Stufe hergestellte Gemisch aus den Komponenten A) und B) durch Neutralisation, insbesondere der tertiären Aminogruppen, mit mindestens einer Säure unter Rühren, vorzugsweise bei Raumtemperatur, in eine wasserverdünnbare Form überführt. Bevorzugt wird die Säure in ihrer wäßrigen Lösung eingesetzt.

Zur Neutralisation der basischen Gruppen geeignete Säuren sind beispielsweise organische Säuren, wie Milchsäure, Essigsäure oder Ameisensäure, oder mineralische Säuren, wie Phosphorsäure oder bevorzugt Salzsäure.

Die 3. Stufe des Verfahrens umfaßt die Überführung des in den Stufen 1 und 2 hergestellten wasserlöslichen Beschichtungsmittels in die wäßrige Phase und das Einstellen der gewünschten Applikationsviskosität mit Wasser unter Rühren, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Die einzustellenden Applikationsviskositäten der resultierenden wäßrigen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel sind im allgemeinen von der jeweiligen Anwendung abhängig. So können niedrige Viskositäten für spritzfähige Beschichtungsmittel ebenso realisiert werden, wie höhere Viskositäten, die zur Walzapplikation des Beschichtungsmittels benötigt werden. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt dabei je nach einzustellender Viskosität üblicherweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf Glas und die unterschiedlichsten Metallsubstrate, wie z. B. Aluminium, Stahl oder verschiedene Eisenlegierungen aufgebracht werden. Ferner können sie beispielsweise auch als Klar- oder Decklack im Bereich der Automobillackierung eingesetzt werden. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel neben der Applikation auf den unterschiedlichsten Metallen auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Holz, Papier oder Kunststoffe appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden bevorzugt zur Beschichtung von Verpackungsbehältern, wie beispielsweise Glasflaschen, Glasbehältern, Metallbehältern, wie beispielsweise zwei- und dreiteilige Getränkedosen und Konservendosen, eingesetzt. Die zur Herstellung der Metallbehälter eingesetzten Metallbleche bzw. Metalltafeln bzw. Metallbänder können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, wie beispielsweise Aluminium, Schwarzblech, Weißblech und verschiedene Eisenlegierungen, die mit den unterschiedlichsten Beschichtungsmitteln beschichtet sein können.

Die so beschichteten Verpackungsbehälter können für die unterschiedlichsten Anwendungszwecke eingesetzt werden, wie z. B. für die Verpackung von Lebensmitteln und Getränken, etwa für Bier, Säfte, Limonaden, Wein, Sekt, Suppen, Gemüse, Fleischgerichte, Fischgerichte, aber auch Tierfutter. Sie können aber auch für technische Füllgüter eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grundierte oder mit einem Basislack beschichtete Metallbleche bzw. Metallbänder appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Grundierungen verwendet werden. Als Basislack kommen sowohl konventionelle als auch wäßrige Basislacke zum Einsatz.

Beispielsweise werden Grundierungen auf Epoxidharz- und Phenolharz-Basis, Polyester-Basis oder Polyacrylat-Basis eingesetzt.

Als Grundierung sind beispielsweise auch die handelsüblichen Weißlacke für Container und die handelsüblichen Grundierungen für Verpackungsbehälter sowie die handelsüblichen Grundierungen für die Beschichtung von Metalltafeln bzw. Metallbändern (Sog. Coillacke), wie die Grundierung für die Tafellackierung EG 030823 und die Grundierung für die Coillackierung EG 03060D der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster geeignet. Es können aber auch beispielsweise strahlenhärtbare Grundierungen eingesetzt werden.

Als Basislack kommen die üblicherweise eingesetzten, konventionellen und wäßrigen Basislacke in Betracht, beispielsweise auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten und Polyester/Celluloseacetobutyrate.

Werden die Beschichtungsmittel auf Glas appliziert, so kann vor dem Aufbringen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eine Haftvermittlerschicht, insbesondere auf Basis eines Silans appliziert werden, wie dies beispielsweise in der DE-A-195 27 667 beschrieben ist.

Vor dem Auftrag des Silans wird das Substrat in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erwärmt. Die Temperaturen liegen bei 80 bis 120°C, vorzugsweise bei ca. 80°C.

Zum Auftrag der Silanschicht sind insbesondere Gemische aus Wasser und Silan geeignet. Der Gehalt des Silans beträgt 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%. Zur Herstellung dieses Gemisches wird das Silan bei Raumtemperatur mit voll entsalztem Wasser gerührt und für einige Zeit, vorzugsweise ca. 30 min. unter kräftigem Rühren homogenisiert.

Diese Lösung wird bei erhöhtem Druck, vorzugsweise bei 2 bis 6 bar, insbesondere bei 3 bis 4 bar, mit kleinstmöglicher Tröpfchengröße verdüst. Der Spritznebel soll annähernd aerosolartig, fächerförmig auf das zu beschichtende Objekt aufgetragen werden.

Neben dieser Auftragsform sind selbstverständlich auch alle anderen gängigen Auftragsverfahren möglich, z. B. Auftragen, Aufstreichen, Aufwalzen, Gießen. Der Auftrag aus einer Aerosollösung hat sich jedoch deshalb besonders bewährt, weil sich hier die bevorzugten geringen Schichtdicken erreichen lassen. Diese liegen zwischen 0,2 und 4 µm, vor-

zugsweise 1,5 und 2 µm.

Sobald das Silan aufgetragen ist, beginnt die Wasserverdampfung. Dieser Vorgang kann durch Wärmeeinwirkung beschleunigt werden. Nach Abschluß des Verdampfungsvorgangs bleibt die wasserfreie Silanschicht zurück.

Vorzugsweise wird ein niedermolekulares Silan eingesetzt. Insbesondere kommen Silane mit ethylenisch ungesättigten Gruppen oder Kondensationsprodukte hiervon in Betracht.

Beispiele für derartige Verbindungen sind $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_4\text{-OCH}_3)_3$.

Derartige Silane zeichnen sich dadurch aus, daß sie verseifbar sind. Für die erfindungsgemäßen Zwecke hat sich gezeigt, daß diese Produkte überraschend gut auf glatten Oberflächen, z. B. Glas oder Metall, haften.

Bevorzugt wird das Produkt erst kurz vor der Applikation zweckmäßigerweise als Gemisch mit Wasser hergestellt. Sofort nach dem Vermischen mit Wasser tritt der Verseifungsprozeß ein. Es schadet aber nicht, wenn das Produkt bis zu 14 Tagen in Wasser gelagert wird. Denn die in dieser Zeit entstehende Zahl von Oligomeren beeinträchtigt das Produkt nicht.

Nach dem Auftrag der Silanschicht wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können prinzipiell mit allen heute bekannten Methoden appliziert werden, beispielsweise durch Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln, Streichen, Gießen oder durch Vakumat-Applikation.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt direkt nach dem Auftragen oder nach dem Verdunsten von anwesendem Wasser mittels UV- oder Elektronenstrahlen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA-Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, S. 79 bis 111) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

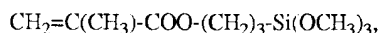
Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel 1

1.1. Herstellung des Beschichtungsmittels 1

Aus folgenden Komponenten wird unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder eines Rührers das Beschichtungsmittel 1 aus den folgenden Komponenten hergestellt:

- 21,00 Teile Crodamer® UVE 150, handelsübliches Epoxyacrylat der Firma Croda Resins, mit im Mittel 2 Acrylatgruppen pro Molekül und mit einer Bruchdehnung (Zwick) von ca. 60%, 80%ig in Tripropylenglykoldiacrylat,
- 21,00 Teile Crodamer® UVP 210, handelsübliches Polyesteracrylat der Firma Croda Resins mit einer Bruchdehnung von < 10%,
- 20,00 Teile Polyetheracrylat 1 mit einer Bruchdehnung von < 5%, hergestellt aus ethoxyliertem Pentaerythrit (Polyol PP 150 der Firma Perstorp) und Acrylsäure,
- 15,20 Teile Polyetheracrylat 2, handelsübliches Polyetheracrylat Sartomer 494 der Firma Cray Valley mit einer Bruchdehnung von < 5%,
- 5,00 Teile Tripropylenglykoldiacrylat,
- 2,00 Teile Handelsübliches Silan der Formel



- 0,50 Teile Acrylsäure,
- 0,50 Teile Wachs Polyfluor 540, handelsübliches Polyfluorwachs der Firma Micro Powders,
- 3,00 Teile Polyolefinwachs-Dispersion, Cerafac 59 der Firma Byk,
- 1,00 Teile Byk® 333, handelsübliches Gleitmittel auf Basis polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan der Firma Byk,
- 3,25 Teile handelsüblicher Photoinitiator Genocure MBF der Firma Rahn,
- 2,00 Teile Methoxypropanol,
- 0,05 Teile handelsüblicher optischer Aufheller Uvitex OB der Firma Ciba Geigy.

Die Zusammensetzung des Beschichtungsmittels 1 ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

1.2. Herstellung und Prüfung der Beschichtung 1

- Das Beschichtungsmittel 1 wird auf Weißblech, das mit einem handelsüblichen Weißlack auf Basis von Polyacrylaten oder Polyestern beschichtet ist, appliziert (Naßfilmschichtdicke 18 Mikrometer). Die Aushärtung erfolgt mit einer 80 Watt Hg-UV-Lampe. Die eingestrahelte Dosis beträgt 300 mJ/cm². Die resultierende Beschichtung wurde verschiedenen Prüfungen unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Prüfungen wurden dabei folgendermaßen durchgeführt:

Viskosität

Angegeben ist die Viskosität bei 23°C als Auslaufzeit im DIN 4 Becher.

Verlauf und Vergilbung

Der Verlauf und die Vergilbung werden visuell beurteilt:
Note 1 = sehr gut; Note 5 = unzureichend.

Reaktivität

Um die geforderten hohen Stückzahlen bei der Beschichtung der jeweiligen Verpackungsbehälter zu realisieren, sind rasch aushärtende Lackmaterialien notwendig. Ausreichende Reaktivitäten werden dabei durch geringe Dosen an UV-Strahlung für die Aushärtung indiziert. Eine ausreichende Reaktivität ist dann gegeben, wenn die eingestrahlte Dosis nicht mehr als 200 bis maximal 280 mJ/cm² beträgt, jeweils gemessen mit einem Lightbag IL 390 A der Firma International Light INC. Die jeweilige Beschichtung ist bei der jeweiligen Dosis dann ausreichend ausgehärtet, wenn bei einer Kratzprüfung mit dem Fingernagel keine Oberflächenbeschädigungen erzeugt werden können. 5

Mobilität

Die Messung der Mobilität erfolgt durch Messung des Gleitwiderstandes über ein Kugellager mit Hilfe des ALTEK-Gerätes 9505A der Firma ALTEK unter Verwendung eines 2 kg-Gewichtes. Gemessen werden dabei relative Werte von 0 bis 0,25. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist das Gleitvermögen. Erwünscht sind Mobilitäten von weniger als 0,09. 10

Kratzfestigkeit

Die Messung der Kratzbeständigkeit wird mit dem Dur-O-Tester der Firma Byk-Gardner durchgeführt. Dabei wird ein Metallstift über eine Feder mit einer bestimmten Kraft auf die Beschichtung gedrückt und dann über die beschichtete Fläche geführt. Gemessen wird die Federkraft, die benötigt wird, um eine Beschädigung der Lackoberfläche zu erzielen. Je höher diese Meßwerte sind, um so besser ist die Kratzbeständigkeit. Erwünscht sind Werte von mindestens 7 N. 15 20

Sterilisationsbeständigkeit

Die Sterilisationsbeständigkeit wurde bestimmt, indem das beschichtete Blech 30 min. bei 120°C mit einer 0,1%igen Na₂CO₃-Lösung sterilisiert wird. Geprüft werden anschließend Tesafilmabrieb und Wasseraufnahme. 25

Flexibilität

Die Flexibilität wird beurteilt (Prüfung angelehnt an den sogenannten T-Bend-Test), indem ein beschichtetes Blech umgebogen und an der Biegestelle auf Risse hin visuell beurteilt wird: Note 1 = sehr gut; Note 5 = unzureichend. 30

Beispiele 2 und 3

Analog zu Beispiel 1 werden aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten die Beschichtungsmittel 2 und 3 mittels Rührer bzw. Dissolver hergestellt. 35

Die Applikation und Härtung der Beschichtungsmittel 2 und 3 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfung der resultierenden Beschichtungen erfolgt ebenfalls analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle dargestellt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Analog zu Beispiel 1 werden aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten die Beschichtungsmittel V1 bis V5 mittels Rührer bzw. Dissolver hergestellt. 40

Die Applikation und Härtung der Beschichtungsmittel V1 bis V5 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfung der resultierenden Beschichtungen erfolgt ebenfalls analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. 45

50

55

60

65

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel in Teilen

	B1	V1	V2	V3	V4	V5	B2	B3
UVE150 1)	21	77,2	-	21	21	21	21	21
UVP210 2)	21	-	-	21	21	21	21	21
PEA 1 3)	20	-	-	20	20	20	20	20
PEA 2 4)	15,2	-	77,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2
TPGDA 5)	5	5	5	5	5	5	5	5
Sil. 6)	2	2	2	2	2	2	2	-
Acryls. 7)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ini. 8)	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25
F-Wachs 9)	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5
Wachs 2 10)	3	3	3	3	-	3	-	3
Gleit. 11)	1	1	1	-	1	1	1	1
MP 12)	2	2	2	2	2	2	2	2
Add. 13)	0,05	-	-	-	-	-	-	-
Summe	94,5	94,45	94,45	93,45	90,95	93,95	91,45	92,45

Tabelle 2: Prüfergebnisse

	B1	V1	V2	V3	V4	V5	B2	B3
Viskos. 1)	85	177	27	86	106	107	111	92
Verl. 2)	2	3	1	2	2	2	2	3
Reakt. 3)	204	735	205	270	733	680	280	270
Mobil. 4)	0,04	0,07	0,04	0,195	0,04	0,04	0,04	0,08
Kratz. 5)	10	14	7	9	8	10	10	7
Flex. 6)	2	1	4	2	2	2	2	2
Verg. 7)	1	2	2	2	2	2	2	2
Steril. 8)	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Erläuterungen zu Tabelle 1

UVE 150: in Beispiel 1 beschriebenes Epoxyacrylat Crodamer R UVE 150,
 UVP 210: in Beispiel 1 beschriebenes Polyesteracrylat Crodamer R UVP 210,
 PEA 1: in Beispiel 1 beschriebenes Polyetheracrylat 1,
 PEA 2: in Beispiel 1 beschriebenes Polyetheracrylat 2 (Sartomer® 494),
 TPGDA: Tripropylenglykoldiacrylat,
 Sil.: in Beispiel 1 beschriebenes Silan,
 Acryls.: Acrylsäure,
 Initi.: handelsüblicher Photoinitiator Genocure MBF der Firma Rahn,
 F-Wachs: in Beispiel 1 beschriebenes Polyfluorwachs,
 Wachs 2: in Beispiel 1 beschriebene Polyolefinwachs-Dispersion,
 Gleit.: in Beispiel 1 beschriebenes Gleitmittel auf Basis polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan,
 MP: Methoxypropanol.

Add.: in Beispiel 1 beschriebener handelsüblicher optischer Aufheller.

Erläuterungen zu Tabelle 2

- 5 Viskos.: gemessen als Auslaufzeit im DIN 4 Becher,
Verl.: Verlauf, visuell beurteilt,
Reakt.: zur ausreichenden Aushärtung erforderliche Strahlendosis,
Mobil.: Mobilität, gemessen mit dem ALTEK Prüfgerät,
Kratz.: Kratzfestigkeit, gemessen in N mit dem Dur-O-Tester,
10 Flex.: Flexibilität, visuelle Beurteilung des Auftretens von Rissen nach dem Umbiegen des beschichteten Bleches (s. o.),
Verg.: Vergilbung, visuell beurteilt,
Steril.: Sterilisationsbeständigkeit; i.O. = in Ordnung.

- Zusammenfassung der Prüfergebnisse Die Beschichtungsmittel der Beispiele 1 bis 3 erfüllen alle an sie gestellten Anforderungen, wobei das Beschichtungsmittel des Beispiels 1 eine im Vergleich zu den Beschichtungsmitteln der Beispiele 2 und 3 weiter verbesserte Reaktivität und im Vergleich zu dem Beschichtungsmittel des Beispiels 3 zusätzlich eine weiter verbesserte Kratzfestigkeit und Mobilität aufweist.

- Das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V1 weist insbesondere eine ungenügende Reaktivität sowie einen schlechten Verlauf auf. Das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V2 weist vor allem eine ungenügende Flexibilität auf. Das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V3 weist insbesondere eine ungenügende Mobilität auf. Die Beschichtungsmittel der Vergleichsbeispiele V4 und V5 weisen eine ungenügende Reaktivität auf.

Patentansprüche

- 25 1. Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein strahlenhärtbares Bindemittel mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es
(a) als Bindemittel (a) eine Mischung aus
(a1) mindestens einem Bindemittel (a1) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen und mit einer Bruchdehnung von mindestens 20% und
30 (a2) mindestens einem weiteren, von (a1) verschiedenen Bindemittel (a2) mit mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen,
(b1) mindestens ein silikonhaltiges Gleitmittel und
(b2) mindestens ein halogenhaltiges Polyolefinwachs
35 enthält.
2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente (a1) mindestens ein Bindemittel mit einer Bruchdehnung von mindestens 40% enthält.
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
(a1) 2,5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, mindestens eines Bindemittels (a1) und
40 (a2) 19,8 bis 97,3 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 89,8 Gew.-%, mindestens eines Bindemittels (a2) enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels bezogen sind.
4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein weiteres, von den Komponenten (b1) und (b2) verschiedenes, organisches Gleitmittel enthält.
5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es
45 (b1) 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, mindestens eines silikonhaltigen Gleitmittels (b1) und
(b2) 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, mindestens eines halogenhaltigen Polyolefinwachses (b2) enthält.
50 6. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, mindestens eines Silans (c), bevorzugt mindestens eines Silans mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, enthält.
7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Silan ausgewählt aus $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und/oder
55 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$ enthält.
8. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere als Klarlack oder als Decklack.
9. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von Metallsubstraten.
10. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von Verpackungsbehältern, insbesondere von Glasbehältern und/oder Metallbehältern, bevorzugt von zwei- oder dreiteiligen Dosen.
60